

**[Russia – Coat of Arms]**

**(19) RU (11) 2 085 484 (13) C1**

**(51) IPS<sup>5</sup> C 01 B 31/02**

**RUSSIAN PATENT & TRADEMARK  
AGENCY**

**(12) DESCRIPTION OF INVENTION FOR PATENT OF RUSSIAN  
FEDERATION**

---

(21), (22) Patent application: 96122308/25; Application date: November 25, 1996

(46) Publication date: July 27, 1997

(56) References: WO, patent application 94/04461 Class C 01 B  
31/00, 1994

(66) PCT RST application:  
RU 96/00317 (November 13, 1996)

(71) Applicants:  
Petrik, Viktor Ivanovich and  
Kirikov, Andrey Dmitrievich

(72) Inventors: Petrik, Viktor Ivanovich and  
Kirikov, Andrey Dmitrievich

(73) Patent holders:  
Petrik, Viktor Ivanovich and  
Kirikov, Andrey Dmitrievich

(54) A METHOD AND SYSTEMFOR FULLERENE PRODUCTION

**(57) Abstract.**

Areas of application: production of lubricants, battery and composite materials, dyes, optronic materials, and medicines.

Essence of the invention: soot, graphite and industrial tailings are mixed and compressed into slugs; the slugs are dried under vacuum by heating in a fullerene synthesis chamber. Heating of the slugs is carried out to the surface emitting temperature of  $4300 \pm 100^\circ\text{C}$  using a resistance, induction, magnetron or other method in a vacuum. The slugs are shaped to ensure the counter-heated or through flows of carbon clusters. At the same time, the resulting fullerenes are removed from soot by their evaporation from soot collectors while being heated to 700 to  $900^\circ\text{C}$ . The fullerenes are separated simultaneously by molecular weight into collectors heated with the formation of a temperature gradient of 400 to  $480^\circ\text{C}$ . The system contains a water-cooled chamber 1 with a centrally located heating element 2, and emitter 3 [made of] carbon slugs shifted by means of the mechanism 5. The soot collectors 7 and 8 are vessels made of a heat-resistant material. The fullerene collectors 11, 12, 13, 14, 15, and 16 are made in the form of copper rings with vertical channels. Concentration of fullerenes ranges from 5 to 20 % by weight or more.

2 pages, 14 patent claims, 1 table and 5 figures.

Fig. 1

A – graphite powder; B – preparation of mixture; C – pressing/making of workpieces; D – workpiece drying; E – energy; F – synthesis under vacuum; G – workpiece waste

I cannot read the diagram:



(19) RU (11) 2 085 484 (13) С1  
(61) МПК<sup>6</sup> С 01 В 31/02

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 96122306/26, 25.11.1996

(46) Дата публикации: 27.07.1997

(56) Ссылки: WO, заявка, 94/04461, кл. С 01 В 31/00, 1994.

(86) Заявка РСТ:  
RU 96/00317 (13.11.96)

(71) Заявитель:

Петрик Виктор Иванович,  
Кириков Андрей Дмитриевич

(72) Изобретатель: Петрик Виктор Иванович,  
Кириков Андрей Дмитриевич

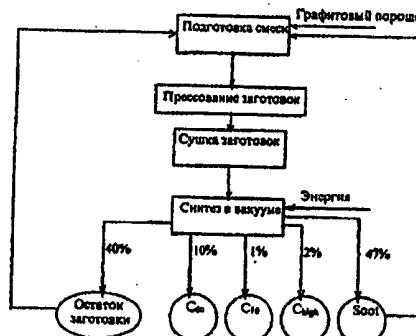
(73) Патентообладатель:  
Петрик Виктор Иванович,  
Кириков Андрей Дмитриевич

(54) СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФУЛЛЕРЕНОВ

(57) Реферат:

Использование: получение смазочных, аккумуляторных, композиционных материалов, красителей, материалов для оптоэлектроники, лекарственных препаратов. Сущность изобретения: смешивают сажу, графит, отходы заготовок, прессуют заготовку, просушивают в вакууме нагревом в камере синтеза фуллеренов. Нагревание заготовки ведут до температуры эмиттирующей поверхности 4300±100°C резистивным, индукционным, магнетронным или другим методом, в вакууме. Заготовке придают форму, обеспечивающую встречно направленные или пересекающиеся потоки углеродных кластеров. Одновременно полученные фуллерены отделяют от сажи путем испарения из сборников сажи при их нагревании до 700-900°C. Фуллерены одновременно разделяются по молекулярному весу на коллекторах, нагретых с образованием температурного градиента 400-480°C. Устройство содержит водоохлаждаемую камеру 1, в центре которой расположен нагревательный элемент 2, перемещаемый с помощью механизма 5

эмиттер 3 из углеродных заготовок. Сборники сажи 7 и 8 выполнены в виде ёмкостей из термостойкого материала. Коллекторы фуллеренов 11, 12, 13, 14, 15, 16 выполнены в виде медных колец с вертикальными каналами. Содержание фуллеренов 5-20 мас.% и более, 2 с. и 14 з.п.ф.-лы, 1 табл. 5 ил.



Фиг. 1

R  
U  
2  
0  
8  
5  
4  
8  
4  
C  
1

R  
U  
2  
0  
8  
5  
4  
8  
4  
C  
1



(19) RU (11) 2 085 484 (13) C1  
(51) Int. Cl. 6 C 01 B 31/02

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 96122306/25, 25.11.1996

(46) Date of publication: 27.07.1997

(86) PCT application:  
RU 96/00317 (13.11.96)

(71) Applicant:  
Petrik Viktor Ivanovich,  
Kirikov Andrej Dmitrievich

(72) Inventor: Petrik Viktor Ivanovich,  
Kirikov Andrej Dmitrievich

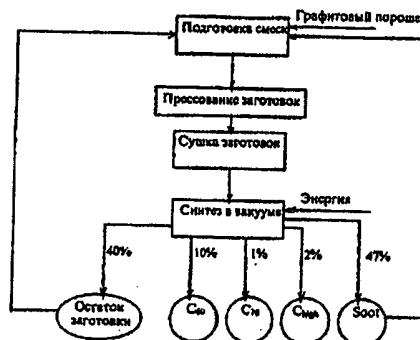
(73) Proprietor:  
Petrik Viktor Ivanovich,  
Kirikov Andrej Dmitrievich

(54) METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCTION OF FULLERENES

(57) Abstract:

FIELD: synthetic carbon materials.  
SUBSTANCE: Invention relates to producing lubricating, accumulator, and composite materials for optical electronics, and drugs. Method consists in mixing carbon black, graphite, and wastes of stock, pressing resulting stock, and heat drying under vacuum in fullerene synthesis chamber. Heating of stock is effected to temperature of emitting surface  $4300 \pm 100$  C using resistive, induction, magnetron, or another method. Stock is shaped in such a way as to provide countercurrent or crossing streams of carbon clusters. At the same time, produced fullerenes are separated from carbon black through evaporation from carbon black collectors by heating them to 700-900 C. Fullerenes are simultaneously separated according to their molecular weight on collectors heated to develop temperature gradient 400-480 C. Apparatus has water-cooled chamber 1 with heating element 2 in its center and, displaceable by mechanism 5, emitter 3 of carbon stock. Carbon black collectors 7,8 are made in the

form of heat-resistant material containers. Fullerene collectors 11-16 are made as copper rings with vertical channels. Content of fullerenes is 5-20 wt % or higher. EFFECT: enhanced efficiency of process. 16 cl, 5 dwg, 1 tbl, 5 ex



Фиг. 1

R U  
2 0 8 5 4 8 4  
C 1

R U ? 0 8 5 4 8 4 C 1

R U ? 0 8 5 4 8 4 C 1

R U 2 0 8 5 4 8 4 C 1

Изобретение относится к области процессов и аппаратуры для синтеза, очистки и разделения фуллеренов.

Впервые синтез фуллеренов был описан как процесс испарения графитовых электродов при резистивном нагреве или в дуге в атмосфере инертного газа (Kraetmer, et. al. "Solid C60: A new form of carbon", Nature, Vol.247, p. 354-357, on Sep. 27, 1990; "Production, characterization, and deposition of carbon clusters", Y.K. Bae, et. al. Clusters cluster-assem.mater. 1991, p. 733-741 (Mater. res. soc.symp.proc. Vol. 206). Этот способ позволяет производить около 1 г смеси фуллеренов в час при содержании фуллеренов в саже до 15%.

Известны и другие способы синтеза фуллереносодержащей сажи: лазерной абляцией ("The formation of hydrogenated carbon clusters by laser ablation", N. Zhang, et. al. Chem. Phys.Letters, 1993, Vol. 205, N 2/3, p.178-182; "Laser ablation of carbonaceous materials: a method to produce fullerenes", E. Millon, et. al. C. R. Acad. Sci. 11, 1992, Vol. 315, N 8, p.947-953; "Production of fullerenes by near-infrared laser", L.Laska, Czech, J. Phys. 1993, Vol.43, N 2, p.193-195),

пиролизом и скижанием ароматических углеводородов ("Calculated equilibrium yields of C60 from hydrocarbon pyrolysis and combustion", J.T. McKinnon, J.Phys.Chem. 1991, Vol. 95, N 22, p. 8941-8944; "Formation of C60 by pyrolysis of naphthalene", R.Taylor, et. al. Nature, 1993, Vol. 366, N 6457, p. 728-731; "Production of C60 and C70 fullerenes in benzene/oxygen flames", J.B.Howard, et. al. J.Phys. Chem. 1992, Vol.96, N 16, p.6657-6662; "Pyrolysis of KH carbon residues: a method of further production of fullerenes and specific formation of C", J.V.Weber, et. al. J.Anal. Appl. Pyrolysis, 1994, Vol. 29, N 1, p.1-14),

электрическим разрядом ("A simple technique of producing fullerenes from electrically discharged benzene and toluene", D.K.Modak, et. al. Indian J. Phys. A. 1993, Vol. 67, N 4, p.307-310),

в плазме ("Formation of fullerenes in MeV. ion track plasmas", G.Brinkmalm, et. al. Chem. Phys. Letters, 1992, Vol. 191, N 3/4, p.345-350; "Novel method for C60 synthesis: a thermal plasma at atmospheric pressure", K. Yoshié, et. al. Appl. Phys. Letters, 1992, Vol. 61, N 23, p. 2782-2783),

в том числе лазерной ("Fullerenes from laser production plasma", P.S.R. Prasad, et. al. Phys. Stat. Sol. A. 1993, Vol. 139, N 1, p.K1-K5),

концентрированным солнечным светом ("Solar generation of fullerenes", L. P.F.Chibante, et. al. J.Phys. Chem. 1993, Vol. 97, N 34, p.8696-8700).

Общим для всех этих методов является наличие атмосферы инертного газа.

Кроме того, известен способ, основанный на испарении графита электронным пучком в вакууме ("Electronic sputtering of fullerenes and the influence of primary ion charge state", G.Brinkmalm, et. al. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1994, Vol. 84, N 1, p.37-42; "Fullerene formation in sputtering and electron beam evaporation processes", R.F.Bunshah, et. al. J.Phys.

Chem. 1992, Vol. 96, N 17, p.6866-6869).

Получаемая сажа во всех перечисленных способах либо соскребается со стенок испарительной камеры, а фуллерены экстрагируются из нее органическими растворителями ("Supercritical fluid extraction of fullerenes C and C from carbon soot", S. Salm, et. al. Sep.Sci.Technol. 1993, Vol.28, N 8, p.1509-1525) и разделяются хроматографическими ("Purification of gram quantities of C A new inexpensive and facile method", W.A.Scrivens, et. al. J.Amer. Chem. Soc. 1992, Vol. 114, V 20, p. 7914-7919) или иными методами ("Separation of C60 and C70 with activated carbon", T.Rong, et. al. Yingyong Huaxue, 1994, Vol. 11, N 3, p.112-114; "High-purity vapor phase purification of C", R.D. Averitt, et. al. Appl. Phys. Letters, 1944, Vol. 65, N 3, p.374-376). Либо сажа переносится из испарительной камеры дугового реактора потоком инертного газа в камеру с механическими фильтрами, отделяющими фуллерены от сажи, а затем происходит разделение фуллеренов на температурном градиенте в потоке газа ("Production, characterization, and deposition of carbon clusters", Y. K. Bae, et. al. Clusters cluster-assem. mater. 1991, p.733-741 (Mater.res. soc.symp.proc. Vol. 206)).

Наиболее близким к предложенному способу и устройству являются способ и устройство для производства фуллеренов, описанные в заявке WO 94/004461, кл. C 01 B 31/00, 1994.

Все указанные выше технологии позволяют получать лишь малые количества фуллеренов, которые могут быть использованы только в экспериментальных целях. Получение фуллеренов в значительных количествах, удовлетворяющих потребности промышленности, указанными способами невозможно.

Технической задачей изобретения является обеспечение возможности получения фуллеренов в количествах, удовлетворяющих потребности промышленности, путем повышения производительности синтеза фуллеренов, а также уменьшение отходов при производстве фуллеренов. Технической задачей изобретения является также обеспечение очистки и разделения фуллеренов в процессе их синтеза.

В основе изобретения лежит наблюдение, что непосредственно из алмаза фуллерены не образуются ни при каких условиях, и наоборот, чем больше в исходном веществе содержится кристаллических фрагментов "графитового" типа, то есть плоских гексагонов С<sub>6</sub>, тем выше выход фуллеренов.

Следовательно, первичным строительным материалом для фуллеренов являются не одиночные атомы или малоатомные кластеры с числом атомов менее шести, а плоские фрагменты кристаллической структуры графита. Такие фрагменты образуются при значительно меньших энергетических воздействиях на вещество, чем это требуется для атомизации. С этой точки зрения известные способы синтеза фуллеренов принципиально малозэффективны, так как в них значительная часть приложенной извне или образующейся в ходе реакции тепловой

RU 2008440 C1

энергии расходуется именно на атомизацию углерода.

В то же время, как показали эксперименты на время-пролетном массо-спектрометре, время жизни крупных углеродных кластеров с числом атомов  $n > 18$  составляет менее 10 мс (в вакууме). Следовательно, плотность кластеров должна быть достаточно мала, чтобы они успели за время менее 10 мс прозаимодействовать и образовать стабильную замкнутую структуру фуллерена.

Необходимые условия синтеза достигаются в вакууме, если организованы встречные потоки низкоэнергетических кластеров, эмиттируемых с поверхности нагретого графитодержащего твердого тела.

Таким образом, поставленная задача решается тем, что в способе производства фуллеренов, включающем образование углеродных кластеров с плоской гексагональной структурой путем нагревания твердой углерододержащей заготовки до температуры эмиттирующей поверхности  $4300 \pm 100^\circ\text{C}$ , близкой к температуре плавления графита, и последующий синтез из них молекул фуллеренов, нагревание заготовки и синтез молекул фуллеренов осуществляются в вакууме, при этом синтез производят во встречно-направленных или пересекающихся потоках углеродных кластеров.

При этом нагревание твердой углерододержащей заготовки производят резистивным, индукционным, магнетронным, лазерным или иным методом.

Для увеличения выхода фуллеренов заготовку приводят в колебания со звуковой или сверхзвуковой частотой, при этом оптимальный диапазон частот при нагреве составляет от 8 до 40 кГц. По-видимому, это явление обусловлено образованием стоячих волн в атмосфере паров углерода, что улучшает условия взаимодействия кластеров друг с другом.

Поставленная задача решается также тем, что образование встречно-направленных или пересекающихся потоков углеродных кластеров при нагревании заготовки достигается приданием твердой углерододержащей заготовке специальной формы. При этом параллельные или находящиеся под небольшими углами поверхности заготовки взаимно нагреваются излучением, и температура их значительно превосходит температуру на внешних поверхностях, а в случае поверхностного нагрева и температуру внутри объема.

Кроме того, одновременно с синтезом молекул фуллеренов производят отделение их от сажи.

В частности, отделение фуллеренов от сажи производят путем испарения фуллеренов из сборников сажи при нагревании их до  $700-900^\circ\text{C}$ .

Кроме того, после отделения фуллеренов производят сбор сажи, смешивают сажу с порошком графита, прессуют из этой смеси новую заготовку и просушивают ее в вакууме.

В частности, просушивание заготовки осуществляют посредством ее нагрева в вакуумной камере для синтеза фуллеренов.

Помимо отделения фуллеренов от сажи одновременно с синтезом молекул фуллеренов производят их разделение на фракции по молекулярному весу.

В частности, разделение фуллеренов на фракции производят на коллекторах, нагретых с образованием температурного градиента от 400 до  $480^\circ\text{C}$ .

Поставленная задача решается также тем, что в устройстве для синтеза фуллеренов, включающем эмиттер, выполненный из твердой углерододержащей заготовки, помещенной в рабочую камеру, и средство нагрева эмиттера с источником энергопитания, рабочая камера выполнена вакуумной, эмиттер имеет форму, обеспечивающую образование встречно-направленных или пересекающихся потоков углеродных кластеров при его нагревании, при этом устройство дополнительно снабжено средством подачи и перемещения заготовки и блоком контроля и управления нагревом эмиттера.

Кроме того, устройство дополнительно снабжено сборником сажи, установленным в рабочей камере.

Кроме того, устройство дополнительно снабжено коллекторами фуллеренов, выполненными с возможностью разделения фуллеренов на фракции по молекулярному весу.

В частности, сборник сажи выполнен в виде двух емкостей, выполненных в виде колец из термостойкого металла, установленных концентрично относительно вертикально расположенного эмиттера и разделенных между собой кварцевым кольцом, обеспечивающим нагрев емкостей до  $1200-2000^\circ\text{C}$ , при этом верхнее кольцо сборника закрыто сверху, а нижнее снизу молибденовыми фильтрами с отверстиями.

В частности, коллекторы фуллеренов выполнены в виде двух колец из меди с вертикальными каналами, установленных непосредственно на верхнюю и под нижнюю емкости сборника сажи.

Для увеличения выхода фуллеренов источник энергопитания выполнен в виде источника переменного тока с частотой от 8 до 40 кГц.

На фиг. 1 изображена схема процесса производства фуллеренов; на фиг. 2 - схема молекулярных потоков при образовании фуллеренов в вакууме; на фиг. 3 - возможные варианты углеродных эмиттеров и способы их возбуждения: а) резистивный и б) индукционный нагрев; на фиг. 4 зависимость выхода фуллеренов от частоты переменного тока при а) резистивном и б) индукционном нагреве; на фиг. 5 изображено устройство для синтеза, отделения от сажи и разделения фуллеренов.

Схема процесса производства фуллеренов изображена на фиг. 1.

Подготовка смеси включает гомогенизацию в миксере смеси из графитового порошка, сажи и остатков предыдущей заготовки.

Прессование заготовок в виде шайб осуществляется на прессе.

Сушка заготовок производится сначала в электропечи на воздухе при температуре  $400^\circ\text{C}$ , а затем непосредственно в рабочей камере установки при температуре  $1000^\circ\text{C}$  с откачкой выделяющихся газов вакуумным насосом.

Синтез фуллеренов в вакууме происходит между параллельными или находящимися под углом поверхностями нагреваемых

R U 2008440 C1

энергии расходуется именно на атомизацию углерода.

В то же время, как показали эксперименты на время-пролетном масс-спектрометре, время жизни крупных углеродных кластеров с числом атомов  $n > 18$  составляет менее 10 мс (в вакууме). Следовательно, плотность кластеров должна быть достаточно мала, чтобы они успели за время менее 10 мс проводить взаимодействие и образовать стабильную замкнутую структуру фуллерена.

Необходимые условия синтеза достигаются в вакууме, если организованы встречные потоки низкоэнергетических кластеров, излучаемых с поверхности нагретого графитодержащего твердого тела.

Таким образом, поставленная задача решается тем, что в способе производства фуллеренов, включающем образование углеродных кластеров с плоской гексагональной структурой путем нагревания твердой углерододержащей заготовки до температуры излучающей поверхности  $4300 \pm 100^\circ\text{C}$ , близкой к температуре плавления графита, и последующий синтез из них молекул фуллеренов, нагревание заготовки и синтез молекул фуллеренов осуществляют в вакууме, при этом синтез производят во встречно-направленных или пересекающихся потоках углеродных кластеров.

При этом нагревание твердой углерододержащей заготовки производят резистивным, индукционным, магнетронным, лазерным или иным методом.

Для увеличения выхода фуллеренов заготовку приводят в колебания со звуковой или сверхзвуковой частотой, при этом оптимальный диапазон частот при нагреве составляет от 8 до 40 кГц. По-видимому, это явление обусловлено образованием стоячих волн в атмосфере паров углерода, что улучшает условия взаимодействия кластеров друг с другом.

Поставленная задача решается также тем, что образование встречно-направленных или пересекающихся потоков углеродных кластеров при нагревании заготовки достигается приданием твердой углерододержащей заготовке специальной формы. При этом параллельные или находящиеся под небольшими углами поверхности заготовки взаимно нагреваются излучением, и температура их значительно превосходит температуру на внешних поверхностях, а в случае поверхностного нагрева и температуру внутри объема.

Кроме того, одновременно с синтезом молекул фуллеренов производят отделение их от сажи.

В частности, отделение фуллеренов от сажи производят путем испарения фуллеренов из сборников сажи при нагревании их до  $700\text{-}900^\circ\text{C}$ .

Кроме того, после отделения фуллеренов производят сбор сажи, смешивают сажу с порошком графита, прессуют из этой смеси новую заготовку и просушивают ее в вакууме.

В частности, просушивание заготовки осуществляют посредством ее нагрева в вакуумной камере для синтеза фуллеренов.

Помимо отделения фуллеренов от сажи одновременно с синтезом молекул фуллеренов производят их разделение на фракции по молекулярному весу.

В частности, разделение фуллеренов на фракции производят на коллекторах, нагретых с образованием температурного градиента от 400 до  $480^\circ\text{C}$ .

Поставленная задача решается также тем, что в устройстве для синтеза фуллеренов, включающем эмиттер, выполненный из твердой углерододержащей заготовки, помещенной в рабочую камеру, и средство нагрева эмиттера с источником энергопитания, рабочая камера выполнена вакуумной, эмиттер имеет форму, обеспечивающую образование встречно-направленных или пересекающихся потоков углеродных кластеров при его нагревании, при этом устройство дополнительно снабжено средством подачи и перемещения заготовки и блоком контроля и управления нагревом эмиттера.

Кроме того, устройство дополнительно снабжено сборником сажи, установленным в рабочей камере.

Кроме того, устройство дополнительно снабжено коллекторами фуллеренов, выполненными с возможностью разделения фуллеренов на фракции по молекулярному весу.

В частности, сборник сажи выполнен в виде двух емкостей, выполненных в виде колец из термостойкого металла, установленных концентрично относительно вертикально расположенного эмиттера, и разделенных между собой кварцевым кольцом, обеспечивающим нагрев емкостей до  $1200\text{-}2000^\circ\text{C}$ , при этом верхнее кольцо сборника закрыто сверху, а нижнее снизу молибденовыми фильтрами с отверстиями.

В частности, коллекторы фуллеренов выполнены в виде двух колец из меди с вертикальными каналами, установленными непосредственно на верхнюю и под нижнюю емкости сборника сажи.

Для увеличения выхода фуллеренов источник энергопитания выполнен в виде источника переменного тока с частотой от 8 до 40 кГц.

На фиг. 1 изображена схема процесса производства фуллеренов; на фиг. 2 - схема молекулярных потоков при образовании фуллеренов в вакууме; на фиг. 3 - возможные варианты углеродных эмиттеров и способы их возбуждения: а) резистивный и б) индукционный нагрев; на фиг. 4 зависимость выхода фуллеренов от частоты переменного тока при а) резистивном и б) индукционном нагреве; на фиг. 5 изображено устройство для синтеза, отделения от сажи и разделения фуллеренов.

Схема процесса производства фуллеренов изображена на фиг. 1.

Подготовка смеси включает гомогенизацию в миксере смеси из графитового порошка, сажи и остатков предыдущей заготовки.

Прессование заготовок в виде шайб осуществляется на прессе.

Сушка заготовок производится сначала в электропечи на воздухе при температуре  $400^\circ\text{C}$ , а затем непосредственно в рабочей камере установки при температуре  $1000^\circ\text{C}$  с откачкой выделяющихся газов вакуумным насосом.

Синтез фуллеренов в вакууме происходит между параллельными или находящимися под углом поверхностями нагреваемых

R U ? 0 8 5 4 8 4 C 1

заготовок. Эффективное эммитирование метастабильных кластеров  $C_n$ , где  $n = 2-18$ , начинается при  $T_{\text{крит}} = 4300 \pm 100^\circ\text{C}$ , что близко к температуре плавления графита. Эммитирующие поверхности взаимно нагреваются излучением (фиг. 2) до температур  $T_2, T_3 > T_{\text{крит}} = 4300^\circ\text{C}$ . Температура на них превосходит температуру как на наружных поверхностях заготовки ( $T$ ), которые теряют тепло за счет излучения, так и внутри объема заготовки ( $T'$ ), куда не проникает нагревающая энергия. Во избежание полного разрушения эмиттера процесс синтеза фуллеренов должен проводиться достаточно быстро, чтобы средняя температура эмиттера не успела за счет теплопроводности сравняться с температурами на эммитирующих поверхностях. Это требование достигается при условиях достаточно развитой поверхности эмиттера и достаточно большой мощности источника энергопитания. В результате происходит оплавление только эммитирующих поверхностей и превращение их в фуллерены, а менее нагретые части эмиттера сохраняются в твердом виде и могут быть использованы в качестве сырья для повторного синтеза. Конкретные значения подводимой мощности и времени синтеза определяются формой эмиттера и способом подвода энергии и могут варьироваться в пределах от 100 кВт и выше и от 10 до 60 с. При этом 10-70 массы эмиттера может превратиться в фуллеренсодержащую сажу с содержанием полезного продукта 5-20% и выше.

Пример 1. Заготовка из реакторного графита массой 127,3 г, форма которой приведена на фиг. 3б диаметром 60 мм, высотой 30 мм была помещена в водоохлаждаемый индуктор в вакуумной камере. В камере был достигнут вакуум  $10^{-5}$  мм рт. ст. после чего на индуктор было подано напряжение 700 В при токе 300 А с частотой 10 кГц. Через 10 с температура на наружной поверхности заготовки достигла  $4000^\circ\text{C}$ , а на внутренних поверхностях кольцевых канавок  $4350^\circ\text{C}$ . Через 10 с источник питания был отключен и камера охлаждена, а затем развакуумирована и открыта. Масса остатка заготовки составила 64,7 г, а со стенок камеры было собрано механическим скребком 54,4 г порошка темно-коричневого цвета следующего состава, г: твердые не растворимые в толуоле примеси 1,3;  $C_{60}$  0,16;  $C_{70}$  0,11; сумма высших фуллеренов 0,02.

Пример 2. Заготовка из реакторного графита массой 17,4 г, форма которой приведена на фиг. 3а, диаметром 4 мм, высотой 100 мм после предварительного прогрева при  $1000^\circ\text{C}$  была помещена в вакуумную камеру при давлении 10 мм рт. ст. На заготовку через вакуумные контакты было подано напряжение 50 В при токе 400 А с частотой 50 кГц. Через 5 с температура на наружной поверхности заготовки достигла  $4000^\circ\text{C}$ , а на внутренних поверхностях кольцевых канавок  $4300^\circ\text{C}$ . Через 10 с источник питания был отключен и камера охлаждена, а затем развакуумирована и открыта. Масса остатка заготовки составила 15,3 г, а со стенок камеры и токоподводов было собрано 1,5 г порошка черного цвета

следующего состава, г: твердые не растворимые в толуоле примеси 1,3;  $C_{60}$  0,16;  $C_{70}$  0,11; сумма высших фуллеренов 0,02.

На практике синтез может осуществляться в устройстве, изображенном на фиг. 5.

Основной частью устройства является водоохлаждаемая камера 1 из нержавеющей стали, в центре которой размещается нагревательный элемент 2, например, кольцевой водоохлаждаемый индуктор из меди. По оси нагревательного элемента индуктора перемещается эмиттер 3, представляющий собой стержень, состоящий из шайб-заготовок и фиксируемый сверху и снизу держателями 4. Перемещение осуществляется с помощью механизма 5 подачи заготовок. Камера вакуумируется, причем движение заготовок происходит без нарушения вакуума благодаря использованию сильфонов 6.

При включении нагревательного элемента, например при подключении индуктора к мощному высокочастотному источнику тока, происходит разогрев наружных поверхностей шайб, находящихся внутри нагревательного элемента, например индуктора. Механизм 5 перемещения осуществляет движение заготовок с такой скоростью, чтобы внешние части шайб-заготовок почти полностью испарились, а внутренние не успели при этом расплавиться. В полостях, образованных выступающими краями шайб, происходит интенсивное образование фуллеренов и сажи.

После испарения 50-70% вещества исходной заготовки источник энергопитания отключается, и камера охлаждается и развакуумируется. Конечным продуктом в этом случае является фуллеренсодержащая сажа, которая удаляется из камеры механическим способом.

При необходимости получения чистой смеси фуллеренов отдельно от сажи в камеру 1 устанавливают верхний 7 и нижний 8 сборники сажи, представляющие собой емкости из термостойкого металла, например вольфрама, в виде колец. В целях снижения потерь электромагнитной энергии сборники не имеют между собой гальванического контакта, однако нагреваются нагревательным элементом 2, например индуктором, через кварцевое кольцо 9. Толщина кольца подбирается таким образом, чтобы в процессе синтеза сборники нагревались до  $1200-2000^\circ\text{C}$ . Верхний сборник 7 закрыт сверху, а нижний 8 снизу молибденовыми фильтрами 10 с отверстиями 10-100 мкм.

При синтезе около 90% сажи скапливается в нижнем сборнике, осталенная в верхнем. При указанной температуре происходит сублимация фуллерена и его диффузия сквозь сажу к менее нагретым частям камеры. Таким образом, происходит накопление сажи в сборниках, тогда как фуллерены конденсируются на стенах камеры, откуда они могут быть удалены механическим способом. Конечным продуктом здесь является смесь фуллеренов  $C_{60}, C_{70}$  и высших, а также сажа, пригодная для дальнейшего использования, в том числе для следующего цикла синтеза.

При необходимости может быть произведено разделение фуллеренов на фракции по молекулярным весам. Для этого в

RU ? 0 8 5 4 8 4 C 1

камеру 1 на сборники сажи 7 и 8 устанавливаются верхние 11, 12, 13 и нижние 14, 15, 16 коллекторы фуллеренов, представляющие собой кольца из меди с вертикальными каналами. Коллекторы нагреваются за счет теплопроводности от сборников сажи, и вдоль их каналов образуется градиент от 480 до 400°C.

В процессе синтеза пары фуллеренов из сборников сажи проходят через каналы коллекторов фуллеренов и конденсируются в них в соответствии с их температурами сублимации, которые зависят от молекулярного веса. На ближних коллекторах 13 и 14 конденсируется смесь высших фуллеренов С<sub>76</sub>, С<sub>82</sub> и других на коллекторах 12 и 15 С<sub>70</sub>, на коллекторах 11 и 16 С<sub>60</sub>. Конечными продуктами здесь являются сажа, которую можно использовать при последующем синтезе, и указанные фракции фуллеренов.

Работа устройства для производства фуллеренов иллюстрируется примерами.

Пример 3. Для синтеза была подготовлена смесь из 40% остатков заготовок от предыдущего синтеза, 40% сажи, полученной при синтезе, и 20% особо чистого графитового порошка. Смесь была гомогенизирована в механическом миксере, и из нее были спрессованы заготовки в виде шайб диаметром 80 мм, высотой 30 мм, массой 130 г каждая. Прессование осуществлялось на механическом прессе с усилием 30 т. Шайбы был прогреты в электрической печи при 400°C.

Из 16 шайб общей массой 2080 г был составлен стержень и помещен в камеру с индуктором диаметром 100 мм. Камера была закрыта и вакуумирована до 10<sup>-6</sup> мм рт.ст.

Через 10 с после подключения источника энергопитания 100 кВт, 10 кГц был приведен в движение механизм 5, который перемещал заготовку снизу вверх через нагревательный элемент-индуктор со скоростью 500 мм/мин. После прохождения всей заготовки через нагревательный элемент-индуктор, источник энергопитания был отключен, камера была повторно откачана до 10<sup>-6</sup> мм рт.ст. и на нагревательный элемент-индуктор была подана мощность 250 кВт. Через 10 с с помощью механизма перемещения заготовка была вновь проведена через нагревательный элемент-индуктор в направлении сверху вниз с той же скоростью. После прохождения всей заготовки через нагревательный элемент-индуктор источник энергопитания был отключен, камера охлаждена и развакуумирована.

Из камеры были извлечены остатки заготовки общей массой 810 г и фуллерено-содержащая сажа с мелкими обломками заготовки общей массой 1260 г. Сажа состояла из 79% не растворимых в толуоле твердых компонентов: 20,2% С<sub>60</sub>, 0,4% С<sub>70</sub> и 0,5% смеси высших фуллеренов.

Пример 4. Использовались те же заготовки, что и в примере 3, однако в камеру 1 были установлены сборники сажи 7 и 8. Синтез проводился в том же режиме, что и в примере 3.

После открытия камеры было извлечено 805 г остатков заготовки, из сборников сажи 980 г сажи, не содержащей фуллеренов, а со стенок камеры и внутренних деталей 290 г

черно-коричневого порошка следующего состава: 9,2% не растворимых в толуоле твердых компонентов, 86,4% С<sub>60</sub>, 1,8% С<sub>70</sub> и 2,6% смеси высших фуллеренов.

Пример 5. Использовались те же заготовки, что и в примере 3, однако в камере 1 были установлены как сборники сажи 7 и 8, так и коллекторы фуллеренов 11-16. Синтез проводился в том же режиме, что и в примере 3.

После открытия камеры было извлечено 807 г остатков заготовки, из сборников сажи 978 г сажи, не содержащей фуллеренов, с коллекторами фуллеренов собраны прелараты, масса и состав которых приведены в таблице. Кроме того, с внутренних деталей и стенок камеры было собрано 10,6 г смеси из 50% фуллеренов, 45% сажи и 5% обломков.

Фуллерены, существование которых было установлено в середине 80-х годов, а эффективная технология получения разработана в 1990 г, имеют большое прикладное значение.

Интерес к исследованиям фуллеренов связан, с одной стороны, широким разнообразием новых физико-химических явлений, которые происходят при участии фуллеренов, а с другой стороны многообразными перспективами прикладного использования этого нового класса веществ.

Результаты исследований, выполненных в последние годы, указывают на значительные перспективы использования фуллеренов и материалов на их основе в различных областях науки и технологии. Так, использование фуллеренов в качестве присадки к смазочному маслу существенно (до 10 раз) снижает коэффициент трения металлических поверхностей и соответственно повышает износостойкость деталей и агрегатов. Фуллерены могут использоваться также в качестве основы для производства аккумуляторных батарей, обладающих более высокой эффективностью, малым весом, а также экологической и санитарной безопасностью по сравнению с современными аккумуляторами.

Активно разрабатываются также другие возможности коммерческих применений фуллеренов, связанные, в частности, с разработкой новых композиционных материалов, созданием красителей для копировальных аппаратов, фотоприемников, элементов памяти и оптоэлектронных устройств, алмазных и алмазоподобных пленок, лекарственных препаратов, сверхпроводящих материалов и др. Особого внимание заслуживает проблема использования фуллеренов в медицине и фармакологии, особенно идея создания противораковых препаратов на основе водорастворимых соединений фуллеренов.

В настоящее время широкое внедрение технологий, использующих фуллерено-содержащие материалы, затруднено в связи с относительно высокой стоимостью этих материалов.

Предлагаемый способ производства фуллеренов не имеет принципиальных ограничений по производительности и обеспечивает безотходный и экологически чистый процесс синтеза фуллеренов.

#### Формула изобретения:

- Способ производства фуллеренов, включающий образование углеродных

R U ? 0 8 5 4 8 4 C 1

кластеров с плоской гексагональной структурой путем нагревания твердой углеродсодержащей заготовки и последующий синтез из них молекул фуллеренов, отличающийся тем, что нагревание заготовки ведут до температуры эмиттирующей поверхности ( $4300 \pm 100$ )°С и синтез молекул фуллеренов осуществляют в вакууме, при этом синтез проводят во встречно направленных или пересекающихся потоках углеродных кластеров.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что нагревание твердой углеродсодержащей заготовки производят резистивным, или индукционным, или магнитронным, или иным методом.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что нагревание осуществляют с использованием переменного электрического тока с частотой 8 40 кГц.

4. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что твердой углеродсодержащей заготовке придают форму, обеспечивающую образование встречно направленных или пересекающихся потоков углеродных кластеров при ее нагревании.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что одновременно с синтезом молекул фуллеренов производят отделение их от сажи.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что отделение фуллеренов от сажи производят путем испарения фуллеренов из сборников сажи при нагревании их до 700 900°С.

7. Способ по п.5 или 6, отличающийся тем, что после отделения фуллеренов производят сбор сажи, смешивают сажу с порошком графита, прессуют из этой смеси новую заготовку и просушивают ее в вакууме.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что просушивание заготовки осуществляют посредством ее нагрева в вакуумной камере для синтеза фуллеренов.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что одновременно с синтезом молекул фуллеренов производят их разделение на фракции по молекулярной массе.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что разделение фуллеренов на фракции

производят на коллекторах, нагретых с образованием температурного градиента 400 480°С.

11. Устройство для синтеза фуллеренов, включающее эмиттер, выполненный из твердой углеродсодержащей заготовки, помещенной в рабочую камеру, и средство нагрева эмиттера с источником энергопитания, отличающееся тем, что рабочая камера выполнена вакуумной, эмиттер имеет форму, обеспечивающую образование встречно направленных или пересекающихся потоков углеродных кластеров при его нагревании, при этом устройство дополнительно снабжено средством подачи и перемещения заготовки и блоком контроля и управления нагревом эмиттера.

12. Устройство по п. 11, отличающееся тем, что источник энергопитания выполнен в виде источника переменного тока с частотой 8 40 кГц.

13. Устройство по п.11 и 12, отличающееся тем, что оно дополнительно снабжено сборником сажи, установленным в рабочей камере.

14. Устройство по п.13, отличающееся тем, что сборник сажи выполнен в виде емкостей, выполненных в виде колец из термостойкого металла, установленных концентрично относительно вертикально расположенного эмиттера и разделенных между собой кварцевым кольцом, обеспечивающим нагрев емкостей до 1200 2000°С, при этом верхнее кольцо сборника закрыто сверху, а нижнее - снизу молибденовыми фильтрами с отверстиями.

15. Устройство по п.11, отличающееся тем, что оно дополнительно снабжено коллекторами фуллеренов, выполненными с возможностью разделения фуллеренов на фракции по молекулярной массе.

16. Устройство по п.15, отличающееся тем, что коллекторы фуллеренов выполнены в виде двух колец из меди с вертикальными каналами, установленных непосредственно на верхнюю и под нижнюю емкости сборника сажи.

45

50

55

60

-7-

R U 2 0 8 5 4 8 4 C 1

Таблица 1

Коллектор, №	Масса, г	Состав, %		
		C <sub>60</sub>	C <sub>70</sub>	C <sub>высок.</sub>
13,14	262	99	< 0,5	< 0,5
12,15	4,4	10	68	22
11,16	5,6	1	30	69

$$T_0 < T_1 < T_{crit} < T_2 < T_3$$

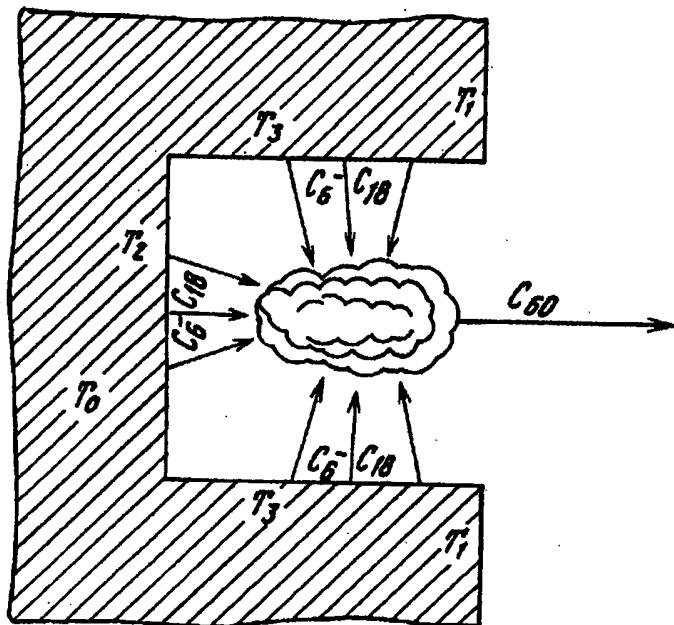
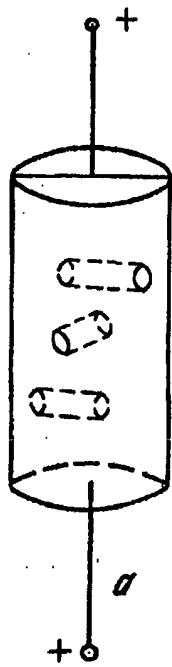
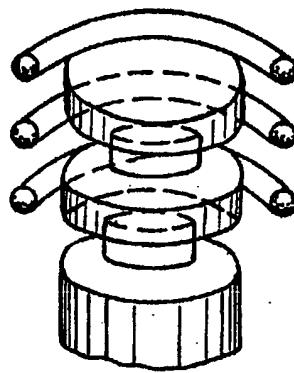


Рис.2

R U 2 0 8 5 4 8 4 C 1

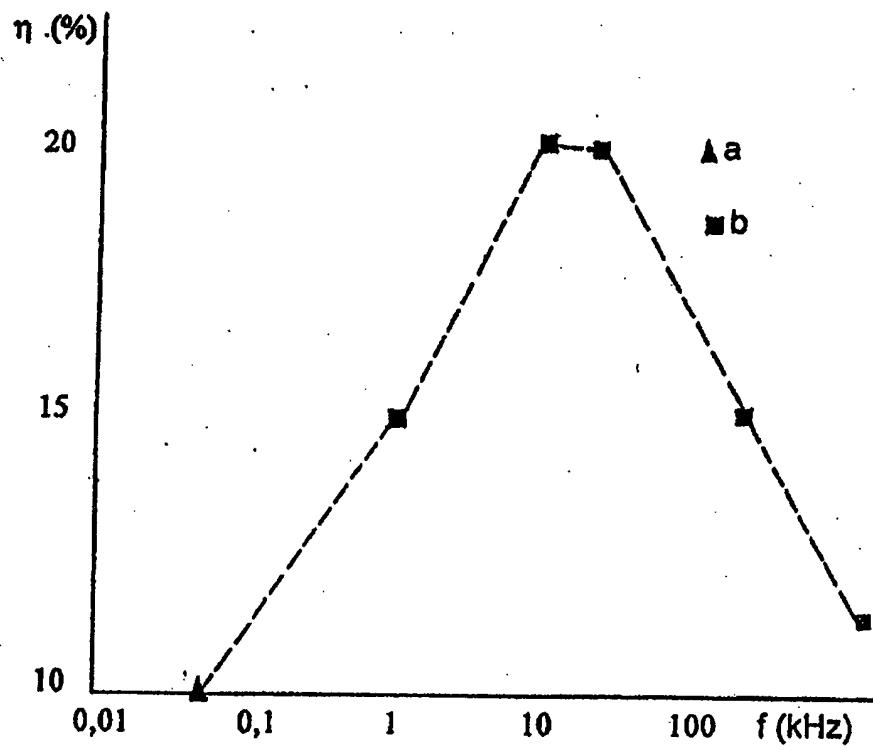
R U 2 0 8 6 4 8 4 C 1

R U 2 0 8 5 4 8 4 C 1



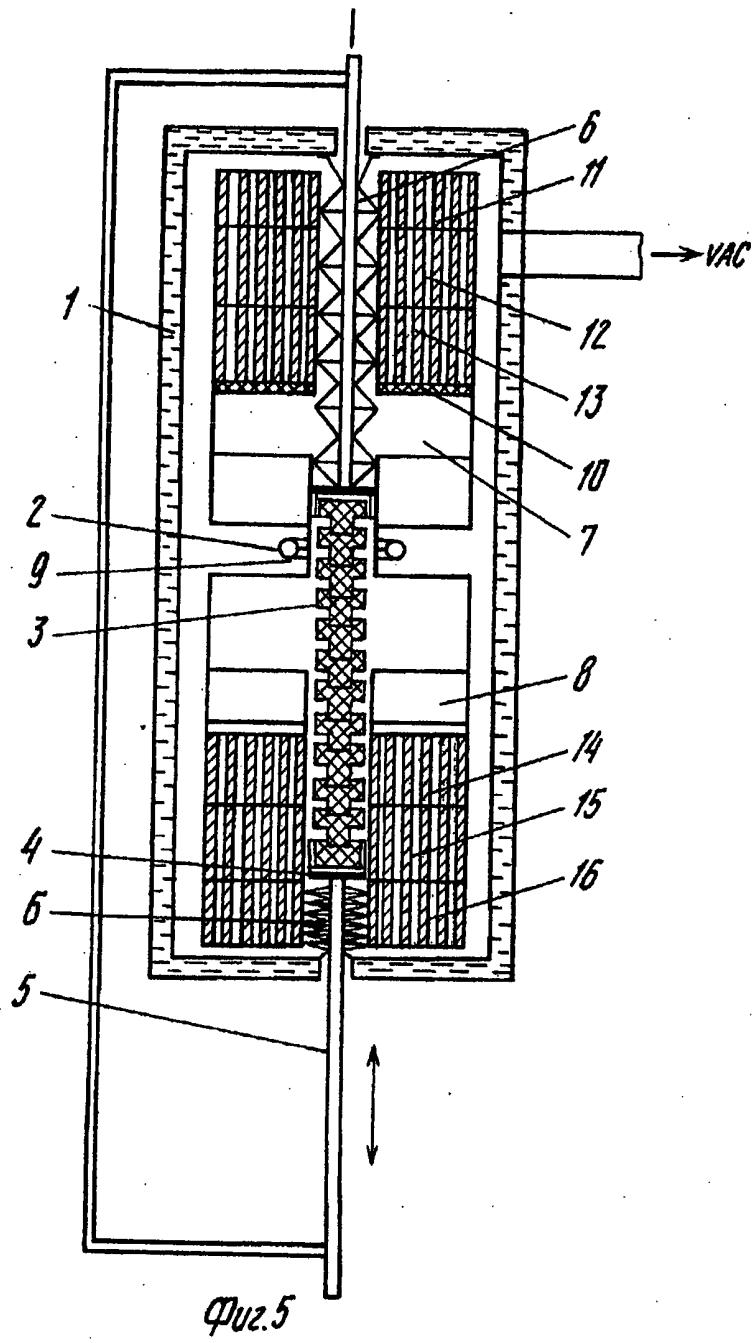
Фиг.3

R U 2 0 8 5 4 8 4 C 1



Фиг.4

R U 2 0 8 5 4 8 4 C 1



R U 2 0 8 5 4 8 4 C 1